



AUSLEGESCHRIFT 1 081 883

B 47946 IV b/12 o

ANMELDETAG: 22. FEBRUAR 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 19. MAI 1960

1

Die Umsetzung des Jonons mit Acetylen ist wiederholt versucht worden. So beschreibt z. B. W. Oroshnik die Umsetzung des β -Jonons mit Acetylen in inerten Lösungsmitteln unter Verwendung von Calcium- oder Lithiumacetylid. Dabei wird Calcium- oder Lithiumacetylid in flüssigem Ammoniak hergestellt, mit Diäthylamin oder Diäthyläther verdünnt und mit Jonon bei Temperaturen von etwa -40°C umgesetzt.

Diese Arbeitsweise ist wegen der Verwendung des teuren Calcium- oder Lithiummetalls und wegen der technischen Schwierigkeiten, die beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak zu überwinden sind, außerordentlich nachteilig.

Außerdem erhält man nach diesem Verfahren immer Umsetzungsprodukte, die noch beträchtliche Mengen von Jonon neben Äthinylnol enthalten. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Jonons von Äthinylnol ist aber nur schwierig durchführbar und muß meistens durch Umsetzung mit Semicarbazid und Abtrennen des Jononsemicarbazons durchgeführt werden.

In J. Am. Chem. Soc., Bd. 71, 1949, S. 2062, werden von W. Oroshnik und D. Mebane die bisherigen Versuche zur Äthinylierung des β -Jonons zusammenfassend beschrieben.

Davies und Heilbron, J. Chem. Soc., 1935, S. 584, haben die Äthinylierung von β -Jonon in Gegenwart von Natriumamid in Äther bei 0°C versucht. Diese Umsetzung konnte aber weder von Oroshnik noch von Gould und Thompson, J. Am. Chem. Soc., Bd. 57, 1935, S. 340, bestätigt werden. Heilbron gibt zu (J. Chem. Soc., 1944, S. 144), daß die Ausbeuten bei der Äthinylierung ungesättigter Ketone nach den üblichen Methoden sehr gering sind.

Es wurde nun gefunden, daß man in guten Ausbeuten Äthinylnol erhält, wenn man Jonon mit Acetylen in Gegenwart von Mononatriumacetylid oder solchen Stoffen, die unter den Reaktionsbedingungen Mononatriumacetylid bilden, in einem organischen Lösungsmittel umsetzt, das pro Volumteil mindestens 10 Volumteile Acetylen löst. Nach diesem Verfahren kann man sowohl α - als auch β -Jonon äthinylieren.

Als Katalysatoren verwendet man Mononatriumacetylid oder Stoffe, die unter den Reaktionsbedingungen Mononatriumacetylid bilden können; das sind z. B. Natriummetall, Natriumamid, Natriumhydrid, Dinatriumacetylid oder metallorganische Natriumverbindungen, wie Phenylnatrium und Naphthalinnatrium.

Geeignete Lösungsmittel sind Stoffe, die ein gutes Lösungsvermögen für Acetylen besitzen und bei normalem Druck und bei 20°C pro Volumteil mindestens 10 Volumteile Acetylen lösen, z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformal, Diäthylformal, Dimethylacetal, Dibutylacetal, Glykoldimethyläther, Glykolmethyläthyläther, Glykoldiäthyläther, Äther von Diglykolen und Poly-

Verfahren zur Herstellung
von Äthinylnol

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/RheinDr. Heinrich Pasedach, Ludwigshafen/Rhein,
und Dr. Matthias Seefelder,
Ludwigshafen/Rhein-Gartenstadt,
sind als Erfinder genannt worden

2

glykolen, ferner Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylurethan, N-Methylpyrrolidin, N-Methylmorpholin.

Auch Gemische dieser Lösungsmittel mit anderen Lösungsmitteln, die selbst ein geringeres und für die erfindungsgemäße Reaktion ungenügendes Lösungsvermögen für Acetylen besitzen, z. B. Diäthyläther, Benzol oder Toluol, sind geeignet.

Die Umsetzung kann in der Weise durchgeführt werden, daß man Natriumacetylid oder Stoffe, die mit Acetylen Mononatriumacetylid bilden, in den obengenannten Lösungsmitteln löst oder suspendiert, die Lösung oder Suspension mit Acetylen sättigt und dann bei Temperaturen zwischen 0 und 40°C , zweckmäßig bei Raumtemperatur, unter Rühren das Jonon einträgt.

Das Verfahren kann sowohl bei normalem als auch bei erhöhtem Druck ausgeführt werden.

Während der Umsetzung wird zweckmäßig ein Acetylenstrom durch das Umsetzungsgemisch geschickt. Besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Acetylen unter Druck erwiesen, da man durch Druckerhöhung zu wesentlich höheren Acetylenkonzentrationen im Umsetzungsgemisch gelangt und dadurch eine quantitative Umsetzung des Jonons zum Äthinylnol erreicht. Der besondere Vorteil des Arbeitens unter Druck ist neben der besseren Ausbeute die wesentlich erleichterte Aufarbeitung des Umsetzungsgemisches.

Man erhält durch einfache Destillation in diesen Fällen sofort ein chemisch reines Äthinylnol, welches beim Abkühlen sofort kristallisiert, während bei nicht vollständigem Umsatz das Jonon nur schwierig vom Äthinylnol abgetrennt werden kann. Bei der Anwendung von erhöhten Drücken sind selbstverständlich die für das Arbeiten mit Acetylen unter Druck üblichen und bekannten Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen.

009 510/335

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

In einem Rührgefäß werden bei 20°C in die Mischung von 96 Teilen Mononatriumacetylid in 700 Teilen Dimethylformamid unter gleichzeitigem Durchleiten von Acetylen im Laufe von 4 Stunden 192 Teile β -Jonon unter Rühren eingetragen. Die Mischung wird 2 Stunden weitergerührt, mit 260 Teilen Petroläther versetzt und anschließend mit 730 Teilen 20%iger Essigsäure neutralisiert. Die wäßrige Schicht wird von der organischen Schicht getrennt und die organische Schicht destilliert. Man erhält 201 Teile eines schwach gelbgefärbten Öls, $Kp_{0,8} = 96$ bis 98°C, mit einem Gehalt von 79% an Äthynyl- β -Jonol.

Beispiel 2

In einem Rührgefäß wird nach Patent 1 042 584 in die Mischung von 50 Teilen Natriumpulver und 500 Teilen Tetrahydrofuran Acetylen eingeleitet. Nach wenigen Stunden ist das Natrium in Mononatriumacetylid übergeführt. Darauf werden dieser Mischung 120 Teile Dimethylformamid hinzugefügt und bei Raumtemperatur im Laufe von 4 Stunden 192 Teile β -Jonon zugegeben. Diese Mischung wird weitere 2 Stunden gerührt und dann mit 615 Teilen etwa 20%iger Essigsäure neutralisiert. Die sich bildende wäßrige Schicht wird abgetrennt und die organische Schicht destilliert. Man erhält 198 Teile eines gelben Öls vom $Kp_{0,8} = 96$ bis 98°C mit einem Gehalt von 80% an Äthynyl- β -Jonol.

Beispiel 3

Ein Rührautoklav wird mit einer Mischung von Mononatriumacetylid (hergestellt aus 300 Teilen Natrium-

metall) und 3 500 Teilen Tetrahydrofuran gefüllt. Nach Verdrängen der Luft mit Stickstoff wird ein Stickstoff-Acetylen-Gemisch aufgepreßt, bis im Reaktionsgefäß ein Partialdruck von etwa 6 bis 9 at Acetylen herrscht. Im Laufe von 9 Stunden werden dann 1690 Teile β -Jonon in den Autoklav gepumpt. Die Temperatur wird bei 20°C und der Acetylenpartialdruck im Autoklav bei etwa 6 bis 9 at gehalten.

Nach dem Zuführen des β -Jonons wird der Autoklav noch weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann entleert. Das Umsetzungsgemisch wird mit 3300 Teilen 20%iger Essigsäure neutralisiert, die wäßrige Schicht abgetrennt und die organische Schicht destilliert. Man erhält 1728 Teile eines gelblichen Öls vom $Kp_{0,8} = 96$ bis 98°C, welches beim Abkühlen vollständig kristallisiert.

Das gewonnene Produkt enthält ein mindestens 99%iges Äthynyl- β -Jonol. Der Brechungsindex dieses Produktes bei 25°C ist 1,5010.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Äthynyljonol durch Umsetzen von Jonon mit Acetylen in Gegenwart von Alkaliacetylid in einem Lösungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Mononatriumacetylid oder solchen Stoffen, die unter den Reaktionsbedingungen Mononatriumacetylid bilden, in einem organischen Lösungsmittel ausführt, das pro Volumteil mindestens 10 Volumteile Acetylen löst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Acetylen unter erhöhtem Druck anwendet.